

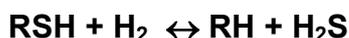
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Reações e Equilíbrio:

Os processos industriais para a obtenção da amônia anidra são constituídos pela seguinte seqüência de etapas coordenadas [10]:

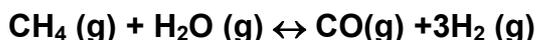
1 – Fabricação dos reagentes ($N_2/H_2 = 1:3$)

1.1 – Hidrodesulfurização: purificação do metano para remover os compostos de enxofre presentes que são venenos do catalisador de reforma a vapor.



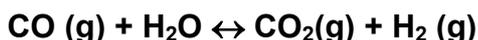
Catalisador: CoMo ou NiMo sulfetados suportados em Al_2O_3

1.2 – Reforma a vapor: após a remoção do enxofre, o CH_4 é convertido a CO por reforma a vapor catalítica.



Catalisador: Ni suportado em $MgAl_2O_3$

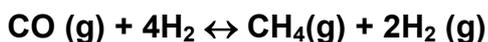
2 – Conversão do CO a CO_2 : por reação de deslocamento água-gás (“shift”)



Catalisador para conversão a alta temperatura: Fe_2O_3

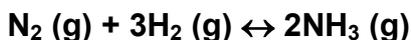
Catalisador de baixa temperatura: baseado em Cu, ZnO e Al_2O_3 .

3 – Metanação: CO e CO_2 são contaminantes fortes para a síntese de amônia. O CO_2 é removido por absorção em uma etapa não catalítica, enquanto que o CO é removido por metanação.



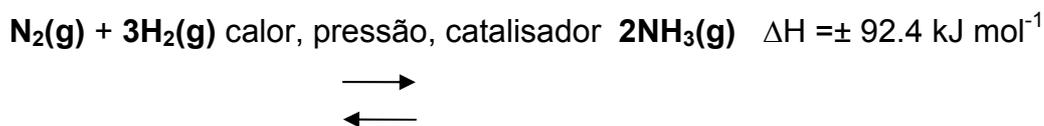
Catalisador: Ni

4 – Síntese de amônia:



Catalisador: Fe com pequenas quantidades de K e Al_2O_3

A reação entre o nitrogênio e o hidrogênio para produzir o gás da amônia é exotérmica, liberando 92,4kJ/mol da energia a 25°C.



Pelo de princípio de Le Chetalier, aumentar a pressão faz com que o equilíbrio desloque-se para a direita tendo por resultado um rendimento mais elevado da amônia uma vez que há mais moléculas de gás no lado esquerdo da equação (4 no total) do que no lado direito da equação [1]. Já diminuir a temperatura faz com que o equilíbrio desloque-se para a direita tendo por resultado um rendimento mais elevado da amônia, uma vez que a reação é exotérmica (libera calor). Entretanto, a taxa da reação em temperaturas mais baixas é extremamente lenta. Assim, temperatura mais alta deve ser usada para acelerar a reação, o que resulta em um rendimento mais baixo da amônia. Com o aumento da temperatura, a constante diminui, assim como o rendimento em amônia. A correlação entre a temperatura de reação e a constante de equilíbrio pode ser observada na tabela 3 para algumas temperaturas [2].

Tabela 3: Correlação entre a temperatura de reação e a constante de equilíbrio para a síntese de amônia [3].

Temperatura (°C)	K_{eq}
25	6.4×10^2
200	4.4×10^{-1}
300	4.3×10^{-3}
400	1.6×10^{-4}
500	1.5×10^{-5}

2.2 – Mecanismo e Cinética da Reação de Síntese de Amônia

Para a síntese de amônia ser economicamente viável, a velocidade de reação deve ser alta. A velocidade espacial é a vazão volumétrica de gases, corrigida às condições normais (0°C e 760mmHg), que passa sobre uma unidade de volume de catalisador durante uma hora. A velocidade espacial usada nas operações industriais é consideravelmente diferente nos diversos processos e nas várias fábricas que adotam o mesmo processo. Embora a percentagem de amoníaco na corrente gasosa efluente do conversor diminua à medida que a velocidade espacial aumenta a quantidade de amoníaco por volume de catalisador, por hora, aumenta. Uma velocidade espacial muito elevada perturba o equilíbrio térmico no conversor e acarreta aumento do custo da remoção do amoníaco em virtude da sua menor percentagem nos gases de saída, tornando necessária a recirculação de grandes volumes de gás. A maioria das unidades industriais usa uma velocidade espacial entre 10.000 e 20.000h⁻¹.

Um aumento na temperatura de reação significa que mais moléculas reagentes possuem energia suficiente para superar a barreira de energia (energia de ativação) tornando assim, a reação mais rápida em altas temperaturas (porém com rendimento mais baixo). Uma faixa de temperatura de 400-500°C é condição para conseguir um rendimento aceitável da amônia (10-20%) dentro de um período de tempo aceitável para um catalisador de ferro.

A 200°C e pressões acima de 750atm, a conversão dos reagentes seria de quase 100% para produzir amônia. Uma vez que existem dificuldades de operar em pressões muito elevadas, valores mais baixos, em torno de 200atm, são usados industrialmente. Usando uma pressão de 200atm e uma temperatura de aproximadamente 500°C, o rendimento da amônia é na faixa de 10-20%, conforme pode ser observado na figura 1 [1].

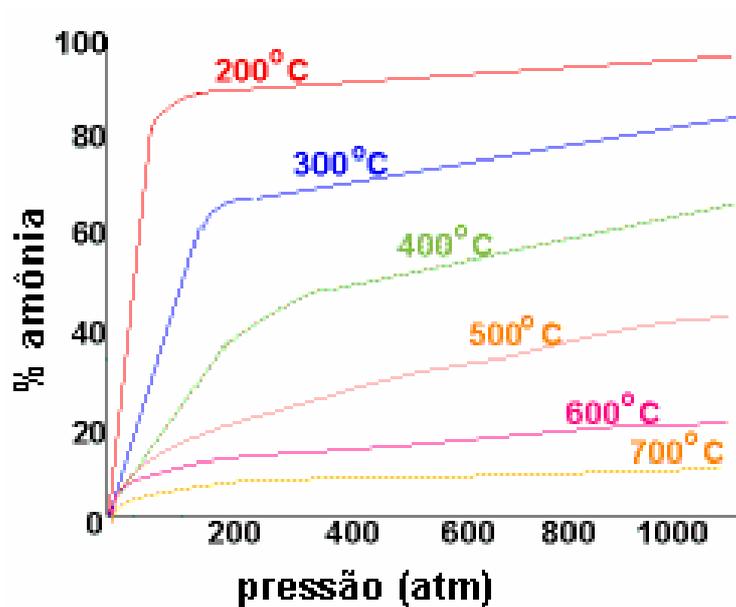


Figura 1: Rendimento de amônia em diversas temperaturas e pressões [1].

A ordem da reação em relação ao N_2 e ao H_2 para a síntese de amônia é geralmente de 1 e -1 , respectivamente, o que é consistente com o fato da adsorção de N_2 ser a etapa limitante do processo.

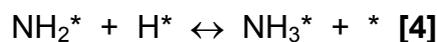
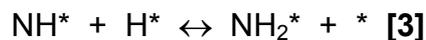
São muitas as etapas que ocorrem em consequência da reação de uma molécula num sítio catalítico. Forma-se um composto intermediário, capaz de reagir com um segundo reagente, para dar o produto da reação catalítica e regenerar o sítio catalítico. Por isso, admite-se que seja possível a formação de uma ponte de nitrogênio com os átomos ativos do metal na superfície do catalisador. A superfície do catalisador adsorve o nitrogênio e o hidrogênio, aumentando a probabilidade de reação. A figura 2 ilustra o processo [11]. A etapa mais lenta é a adsorção do nitrogênio para gerar átomos de nitrogênio adsorvido, não somente por causa da energia de ativação, mas também por causa da baixa probabilidade das moléculas do nitrogênio colidir com um sítio ativo e se unirem.



Figura 2: Esquema do processo de reação da síntese de amônia [11].

Por exemplo, a percentagem de amoníaco formado a partir de uma mistura de hidrogênio e nitrogênio gasosos, na proporção de 3:1, que passa sobre um catalisador de ferro contendo dois promotores, a 100atm de pressão e 450°C, com velocidade espacial de $5.000h^{-1}$ é de 13 a 14% em contraste com os 8 ou 9% conseguidos com um catalisador contendo um só promotor e com os 3 a 5% obtidos com um catalisador de ferro puro [11].

A reação de síntese de amônia sobre superfícies de ferro (Fe) ou rutênio (Ru) tem sido objeto de um grande número de estudos experimentais e teóricos objetivando a redução do consumo de energia e melhorias na atividade do catalisador em baixas temperaturas e pressões. O mecanismo de síntese da amônia consiste das seguintes reações elementares:



Onde * e X^* ($\text{X} = \text{N}, \text{NH}, \text{NH}_2$ e NH_3) denotam sítios vazios e as espécies X ligadas à superfície, respectivamente. É assumido que a reação [1] é a etapa determinante e que todas as outras estão em equilíbrio. A formação de amônia (NH_3) requer a ruptura da ligação $\text{N}\equiv\text{N}$ que é extremamente forte, com uma energia de ligação de aproximadamente 1000KJ/mol. O processo, conseqüentemente, requer ou temperaturas extremamente altas ou a participação de um catalisador realmente efetivo.

2.3 – Suportes dos Catalisadores de Rutênio

No início dos anos 70, o carbono ativado por um metal alcalino foi considerado um excelente suporte para o rutênio no trabalho pioneiro de Ozaki, Aika e colaboradores [8,9], exibindo um aumento considerável da ordem de 10 vezes na atividade em relação ao catalisador convencional de ferro em condições reacionais similares. Porém os autores verificaram a ocorrência de oxidação e metanação do carvão ativado usado como suporte durante a etapa da reação catalítica, tornando-se necessário o desenvolvimento de um suporte mais estável.

Aika e colaboradores [12] desenvolveram trabalhos com um grande número de catalisadores à base de rutênio: os suportes incluíram MgO , BeO e CaO adicionados ao carvão ativado estudado anteriormente por Ozaki, Aika e colaboradores [8,9]. O efeito dos suportes e promotores

sugere que a doação de elétrons do suporte para o rutênio é favorável para a síntese de amônia.

Posteriormente, Aika e colaboradores [13] testaram vários óxidos simples como suportes (MgO , TiO_2 , Nb_2O_5 e CaO) sem a adição de promotores e a eficiência foi comparada principalmente com base no catalisador de rutênio. Os resultados mostraram que a atividade estava relacionada, além da dispersão metálica e da ausência de cloretos livres, com a basicidade dos suportes e que o MgO foi o mais efetivo. Os autores notaram um período de indução, de mais ou menos 24 horas, antes da produção de amônia tornar-se constante para o catalisador Ru/CaO . O suporte CaO foi obtido da calcinação de CaCO_3 que não foi totalmente transformado, provocando a sua reação com o hidrogênio sobre a superfície do metal formando bicarbonato de cálcio. Segundo os autores, isto pode ter inibido a síntese de amônia sobre o Ru/CaO . Com o intuito de elevar a basicidade, os autores testaram, modificações no suporte MgO , adicionando outros óxidos tais como: Na_2O , Li_2O , Al_2O_3 , Rb_2O e Cs_2O (tabela 4), através da impregnação do MgO com uma solução de nitrato correspondente a cada um dos metais. Eles, também, testaram um suporte de óxidos mistos de Al_2O_3 - MgO preparado por coprecipitação a partir dos respectivos nitratos. A adição de pequenas quantidades de óxidos alcalinos sobre o MgO aumentou tanto a sua basicidade quanto sua área específica. Segundo os autores, a adição de 0,2% molar de rubídio e cério e 1,0% molar de sódio teve maior influência na atividade dos catalisadores (tabela 4).

Vários autores estudaram a atividade do catalisador de rutênio em uma série de zeólitas do tipo faujasita e do tipo A trocadas com metais alcalinos para a síntese de amônia em diversas temperaturas [14, 15, 16, 17]. Estes estudos demonstraram que o tipo de cátion, a razão Si/Al , o tamanho das partículas de rutênio e a sua localização, tanto interna como externa, na estrutura do suporte possuem efeito marcante na síntese de amônia.

Cineros e colaboradores [15] verificaram que a atividade do catalisador suportado na zeólita X (razão $\text{Si}/\text{Al} = 1,5$), na forma KX , apresentou maior atividade que a zeólita Y (razão $\text{Si}/\text{Al} = 2,4$). Bécue e

colaboradores [16] encontraram maior atividade no catalisador de Ru suportado na zeólita X, na forma BaX, entre as formas básicas KX, MgX, BaX e CsX. Por outro lado, Fishel e colaboradores [14], avaliando o uso da zeólita X como suporte, nas formas KX, CsX, CaX e BaX (tabela 5) verificaram que a forma BaX também se mostrou mais ativa.

Tabela 4: Efeito das modificações efetuadas no suporte MgO com catalisador 2% massa de Ru/óxido alcalino-MgO^a na síntese de amônia sob 101atm de pressão [13].

Suporte	Sal alcalino (%mol)	Taxa ($\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)		E_a (Kcal mol ⁻¹)
		400°C	350°C	
MgO	0.2	379	170	28.5
Li ₂ O-MgO	0.2	342	120	25.0
Na ₂ O-MgO	0.2	348	123	-
K ₂ O-MgO	0.2	419	154	27.9
Rb ₂ O-MgO	0.2	442	192	25.8
Cs ₂ O-MgO	0.2	436	186	28.2
Na ₂ O-MgO	1.0	458	204	25.7

^a Ru₃(CO)₁₂ foi impregnado após o suporte nitrato de metal alcalino-MgO ser calcinado em ar a 500°C por 6h. Todos os catalisadores foram tratados com H₂ a 400°C por 4h; 0.2% molar do óxido de metal alcalino (M₂O)-MgO corresponde a M/Ru = 0.25 (razão molar).

Tabela 5: Síntese de amônia catalisada por rutênio suportado em zeólita X [14].

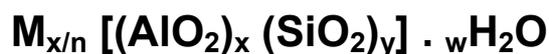
Catalisador	Dispersão Ru	TOF 350°C (10 ⁻⁴ .s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
Ru/KX	0.93	1.91	106
Ru/CsX	0.72	4.85	91
Ru/CaX	0.83	14.9	106
Ru/BaX ^(a)	0.92	14.1	115
Ru/BaX(II) ^(b)	0.79	18.1	108

(a) %Ru = 2.05 – Ba_{41.8} K_{10.5} Si_{109.6} Al_{82.4} O₃₈₄

(b) %Ru = 2.10 – Ba_{35.6} K_{8.5} Si_{116.1} Al_{75.9} O₃₈₄

2.3.1 - Suportes Zeolíticos

As zeólitas são aluminossilicatos microporosos e cristalinos com estrutura baseada numa extensa rede tridimensional de tetraedros SiO_4 e AlO_4 . A unidade de construção primária dessa estrutura contém um átomo de oxigênio em cada vértice onde, situado no interior do sítio tetraédrico, pode estar um íon de Si^{4+} ou Al^{3+} [18]. Tal arranjo, como consequência da valência do Al^{3+} gera uma carga negativa em cada átomo de alumínio na rede. Esse excesso de carga negativa deve ser compensado por cátions para manter a neutralidade da estrutura. A combinação tridimensional de tetraedros, forma espaços vazios formando canais ou cavidades interconectados de dimensões moleculares que são ocupados pelos cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos e sais [19]. A composição química das zeólitas pode ser representada de acordo com a seguinte fórmula geral:



Onde: **M** = cátion de compensação, geralmente íons do grupo IA ou IIA, embora outros cátions orgânicos possam ser usados;

n = valência do cátion;

x e y = número de átomos de Al e Si por cela unitária, respectivamente;

w = número de moléculas de água.

A cela unitária é o parâmetro que define o número de átomos que conformam o ordenamento espacial básico que se repete em todo o cristal representando uma forma geométrica determinada. Desde as descobertas das rotas sintéticas de obtenção de zeólitas, tem-se observado o crescente uso destes materiais em áreas que exploram suas propriedades físicas e/ou químicas.

O emprego das zeólitas na indústria química se baseia em algumas propriedades de grande interesse comercial [20] tais como (a) capacidade de troca iônica, devido a mobilidade dos cátions nos canais e

cavidades; (b) poder dessecante, devido a prontidão com que as moléculas de água podem ser perdidas ou recuperadas; (c) estrutura tridimensional com seletividade de forma, que permite a utilização das zeólitas como peneiras moleculares permitindo que apenas moléculas de diâmetros cinéticos determinados possam fluir pelos poros e cavidades; (d) propriedades catalíticas, devido ao caráter ácido-básico dos aluminossilicatos que servem tanto como suporte catalítico (com a vantagem adicional da seletividade de forma) ou como catalisadores mássicos (devido aos sítios ácidos de grande atividade catalítica).

As zeólitas são ingredientes funcionais de diversos catalisadores empregados em processos industriais, como a conversão de hidrocarbonetos, a hidrogenação, a desidrogenação, a hidrodealkilação, a conversão de metanol a gasolina (MTG) e outros [21]. A formação das zeólitas depende do método de síntese e são diferenciadas com base na composição química, na estrutura e nas propriedades físicas e químicas. As principais características das zeólitas podem ser resumidas na tabela 6 [20].

Tabela 6: Características das zeólitas [20].

Fórmula	$M_{2/n}O$; Al_2O_3 ; $xSiO_2$; yH_2O onde M é um cátion de valência n e X situa-se na faixa $2 \leq x < \infty$
Diâmetro dos canais	2,2 – 8 Å
Diâmetro de cavidades	6,6 – 11,8 Å
Área Específica	Várias centenas de m^2 / g
Volume poroso	$0 < V_p < 0,4cm^3 / g$
Capacidade de troca iônica	0 – 650 meq / 100g
Estabilidade térmica	773 – 1273K

Visto que a maioria das reações envolve moléculas relativamente volumosas e com baixa difusividade, é preciso controlar não só o tipo de material utilizado como também o tamanho de seu cristal, com o objetivo de diminuir os problemas difusionais e evitar possíveis reações secundárias não desejadas. Assim, os parâmetros que podem ser modificados para definir o material zeolítico mais adequado para determinado processo são: tamanho do poro, direcionabilidade dos canais, composição química da rede, acidez / basicidade, capacidade redox e tamanho do cristal.

As zeólitas oferecem um sistema atrativo de estudo que é o modo de interação entre os cátions promotores e as partículas metálicas, devido (i) a localização das partículas e dos cátions alcalinos metálicos ser razoavelmente bem definida, (ii) ao metal estar em contato profundo com o suporte através de uma estrutura reticular de íons oxigênio, (iii) a natureza dos cátions poder ser facilmente modificada e (iv) a própria zeólita funcionar como ânion. Larsen e Halter [22] levantaram as vantagens destes fatores para interpretar as interações que ocorrem entre os “clusters” de platina e a zeólita L, sugerindo que os “clusters” interagem eletronicamente com o suporte, talvez através de transferência de carga. Gallezot [23] já havia reportado previamente que as partículas pequenas de platina ou de paládio nas zeólitas possuem propriedades eletrônicas incomuns que podem envolver transferência do elétron do metal para a zeólita.

2.3.1.1 – Zeólita L

A zeólita L tem seu nome originado de *Linde*, (sintetizada originalmente pela *Linde Division* da companhia *Union Carbide*) e o grupo topológico ao qual pertence recebe o código do tipo de estrutura LTL, que deriva de *Linde Type L*, tendo sido sintetizada pela primeira vez em 1958.

Barrer et. al. [24] caracterizaram a zeólita L como tendo uma estrutura pertencente ao sistema cristalográfico hexagonal. Sua

composição teórica é dada pela fórmula $(\text{Na}_3\text{K}_6)(\text{Si}_{27}\text{Al}_9\text{O}_{72}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, podendo também encontrar-se a forma potássica $(\text{K}_9)(\text{Si}_{27}\text{Al}_9\text{O}_{72}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ou composições intermediárias entre as duas formas apresentadas. A figura 3 [25] mostra a regularidade geométrica da estrutura da zeólita L vista ao longo do eixo cristalográfico. A estrutura da zeólita L consiste de colunas compostas por unidades simétricas ϵ -D6R- ϵ unidas entre si de forma cruzada por pontes de oxigênio, como pode ser visto na figura 4 [26]. De acordo com a figura 4, existem 5 tipos de sítios na zeólita L. O sítio A está localizado no centro do prisma hexagonal, onde se coordena a 6 átomos de oxigênio da rede. O sítio B está no centro da cavidade cancrinita com uma coordenação de 12 átomos de oxigênio. O sítio C está localizado entre duas cavidades cancrinitas adjacentes, onde está coordenado a 12 átomos de oxigênio. O sítio D está dentro dos grandes canais, onde os cátions a ele associado podem ser facilmente trocáveis. Estes sítios estão coordenados a duas moléculas de água e a 6 átomos de oxigênio da rede. Quando ocorre desidratação, íons pequenos localizados na posição D migram para o sítio E situado entre dois prismas hexagonais [26].

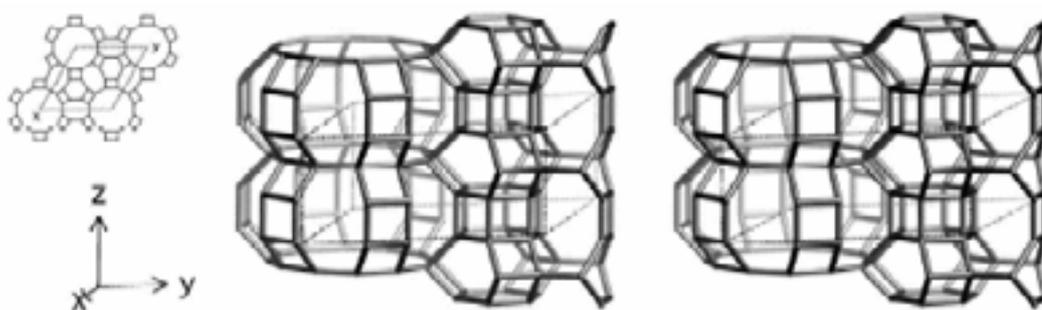


Figura 3: Estrutura geométrica da zeólita L [25].

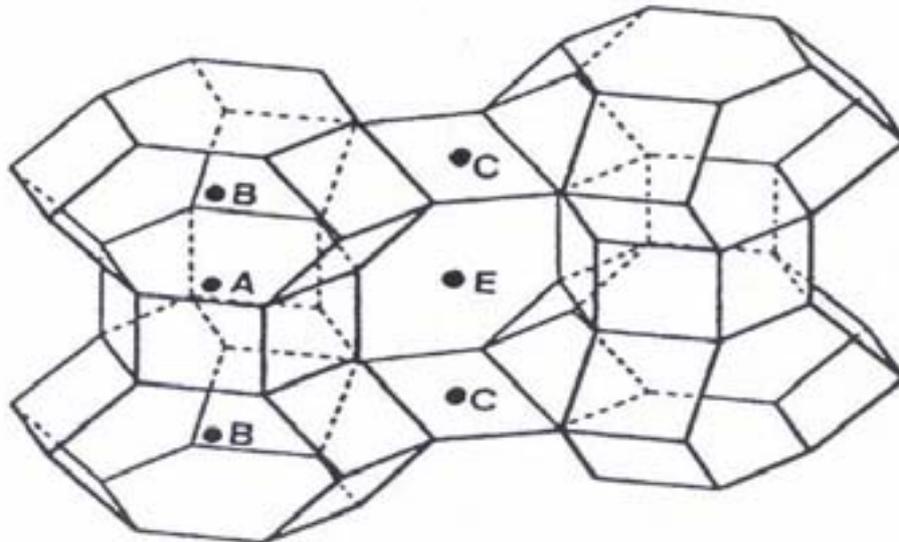


Figura 4: Estrutura da zeólita L mostrando as ligações das unidades ϵ -D6R- ϵ e a posição dos sítios A,B,C,e E. [26].

A zeólita L é um material cristalino microporoso, empregado como suporte em diversos catalisadores utilizados em reações de reforma de nafta, aromatização do n-hexano, cloração do benzeno e processos de desidrogenação [27]. As características que tornam este sólido atrativo nestes processos são a sua estrutura, que lhe confere uma elevada seletividade de forma, a baixa acidez e a funcionalidade química gerada pela presença de metais incorporada à estrutura, tornando este sólido ativo e seletivo para estes processos [27].

O uso mais comum da zeólita L em catálise é como suporte para metais com capacidade hidrogenante/desidrogenante como a platina. A estrutura porosa desempenha papel de grande importância neste contexto, pois a zeólita L não possui papel catalítico direto em sua forma sintetizado KL, por não fornecer sítios ativos, porém influencia de forma marcante o estado eletrônico das partículas metálicas e restringe a formação de determinados produtos devido a sua geometria característica de poros.

2.3.1.2 – Zeólita BETA

A zeólita Beta apresenta alto teor de sílica e sua estrutura compreende um sistema de canais tridimensionais associados de arranjo desordenado (figura 5) [25]. Apresenta dois canais retos perpendiculares: um com seção de corte transversal de 0,76 x 0,64nm voltado nas direções y e x e um outro canal senoidal de 0,55 x 0,55nm direcionado paralelamente à direção z (figura 6) [25]. A fórmula da cela unitária da zeólita Beta é dada pela expressão $\text{Na}_n (\text{Al}_n \text{Si}_{64-n} \text{O}_{128})$ [28] onde, geralmente, o valor de n é inferior a 7. Os átomos de alumínio na zeólita Beta podem produzir tanto sítios ácidos de Brønsted como de Lewis. Os primeiros são introduzidos por átomos de alumínio que estão coordenados tetraedricamente no interior da estrutura. Os sítios de Al localizados na superfície externa, provavelmente terminados por grupos hidroxilas, também requerem uma carga de próton de compensação, produzindo sítios ácidos de Brønsted. Isto significa que sítios ácidos de Brønsted estão presentes tanto na superfície interna como externa. Segundo Jacobs et al. [29], defeitos estruturais na formação da zeólita Beta atingem parcialmente os átomos de alumínio coordenados, provocando aumento dos sítios ácidos de Lewis na superfície interna.

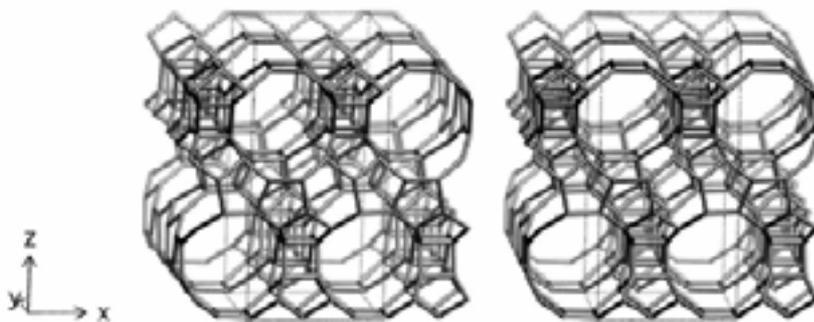


Figura 5 – Representação esquemática do sistema de canais da zeólita Beta. Estrutura tridimensional vista ao longo do eixo [010] [25].

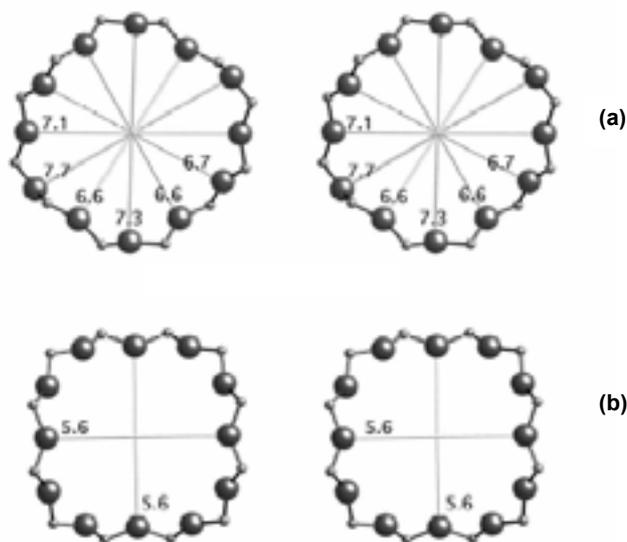


Figura 6: Estrutura dos anéis de 12 átomos vista ao longo dos eixos [100] (a) e [001] (b), respectivamente [25].

Os primeiros indícios da estrutura cristalina da zeólita Beta foram evidenciados através das medidas das propriedades físicas e químicas e por difração de raios-X [30]. Esta última mostrou dois picos maiores característicos localizados a $2\theta \cong 7,8^\circ$ e $22,6^\circ$. O aparecimento característico de ambos é atribuído aos defeitos estruturais da zeólita Beta. Temperaturas de calcinação superiores a 560°C reduzem a intensidade do pico $2\theta \cong 22,6^\circ$ (a do pico $2\theta \cong 7,8^\circ$ permanece inalterada) indicando a redução da cristalinidade. A existência de grupamentos defeituosos na zeólita Beta impede a especulação sobre os dados estruturais obtidos por métodos convencionais. Isotermas de troca iônica na Na-Beta, a 25°C , mostraram que cátions tão grandes quanto o íon tetrametilamônio (TEA^+) podem ser trocados completamente dentro do sistema de poros. Este fato sugere que a zeólita Beta possui pelo menos 12 anéis associados abertos dentro dos canais, porque o (TEA^+) é muito grande para trocar através de 10 anéis associados tal como acontece na ZSM-5. A completa troca de cátions na zeólita Beta indica a presença de canais ao invés de cavidades, pois não é possível a remoção de todos os cátions de estruturas com cavidades como as zeólitas Na faujasitas [30].

A zeólita Beta é facilmente sintetizada na razão de Si/Al de 30-50. Esta posição entre a mordenita (10-30) e ZSM 12 (tipicamente > 60) sugerem que a estrutura da Beta possui grandes frações de 4 e 5 anéis associados. Similaridades entre a zeólita Beta, a mordenita e a ZSM - 12 foram apontadas porque todas três podem ser sintetizadas com alto teor de silício usando o íon TEA⁺ como direcionador [30]. Os íons TEA⁺ têm um papel importante nos processos de síntese como cátions de compensação da estrutura além de atuar como direcionador. Para o completo preenchimento dos poros da zeólita Beta, seriam necessárias seis moléculas de TEA⁺ por unidade de cela tetragonal [31]. Assim, uma zeólita Beta-TEA “estequiométrica” contém seis átomos de Al estruturais por unidade de cela, compensados por seis moléculas de TEA. Análises térmicas têm sido amplamente aplicadas no estudo da remoção dos direcionadores em muitas zeólitas e precursores zeolíticos. Kanazirev e Price [32] estudaram o efeito do teor de oxigênio na atmosfera de calcinação durante o tratamento térmico da Beta-TEA. Este processo de remoção do direcionador é reconhecido como um passo muito importante na produção de catalisadores e adsorventes de qualidade. Tratamento térmico, em uma atmosfera contendo oxigênio, com uma temperatura final alta o suficiente para garantir a combustão completa dos direcionadores é, aparentemente, o processo de ativação preferido para muitas zeólitas, incluindo a Beta. Condições de calcinação reportadas por diversos autores [30-32] para a zeólita Beta incluem fluxo de ar a diversas temperaturas (450° a 1000°C) e diferentes tempos de reação (5 a 24 horas).

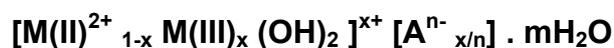
Quatro picos são geralmente observados nos perfis resultantes da análise térmica gravimétrica (TGA) da zeólita Beta que podem ser atribuídos a: perda de água zeolítica (25° - 127°C), decomposição do hidróxido de tetraetilamônio (TEA-OH) ocluso (127°-350°C), decomposição dos cátions TEA⁺ zeolíticos (350°-500°C) e decomposição dos resíduos de TEA⁺ fortemente adsorvidos nos sítios ácidos (500 - 700°C). Uma estimativa razoável do teor de TEA utilizado na síntese é consequência da perda de peso associada aos picos II, III e IV e os

cátions TEA que ficaram presos a zeólita podem ser estimados através da perda de peso dos picos III e IV.

A estabilidade térmica e hidrotérmica das zeólitas aumentam com a sua razão Si/Al e no caso da zeólita Beta é crucial para aplicações práticas da mesma. Num processo, a atividade catalítica de uma zeólita Beta, que diminui com o aumento do tempo de reação, é comumente regenerada por queima do coque em temperatura na faixa de 500-700°C [33]. Como resultado do seu alto teor de silício e de seus poros grandes, muitas aplicações da zeólita Beta tem sido reportadas em reações de transalquilação aromática, desproporcionamento, hidroisomerização e craqueamento.

2.3.1.3 – Hidrotalcita

Hidrotalcita, ou hidroxicarbonato de magnésio e alumínio é uma argila aniônica de ocorrência natural que reversivelmente se decompõe sob calcinação a altas temperaturas para formar um óxido misto básico de alta área específica. Argilas aniônicas são hidróxidos mistos naturais ou sintéticos com espaços entre as camadas que contêm ânions trocáveis [34]. As argilas aniônicas podem ser definidas pela sua composição química, espaço basal e seqüência de empilhamento. A fórmula geral para descrever a composição química é:



Onde: M= metal e A= ânion entre as camadas. Argilas aniônicas têm estruturas semelhantes a da brucita Mg (OH)₂ e cristalizam em camadas como uma consequência da presença de cátions bivalentes [35]. Cada íon Mg²⁺ é circundado por 6 íons OH⁻ e octaedros diferentes dividem os lados para formar infinitas camadas. Essas camadas são empilhadas umas sobre as outras e mantidas juntas por interações fracas através do hidrogênio [35]. Se alguns íons Mg²⁺ são substituídos isomorficamente por cátions com cargas maiores, mas com raios semelhantes [36], as

camadas do tipo brucita se tornam positivamente carregadas e a neutralidade elétrica é mantida por ânions desordenadamente localizados entre as camadas que contém moléculas de água, como mostra a figura 7.

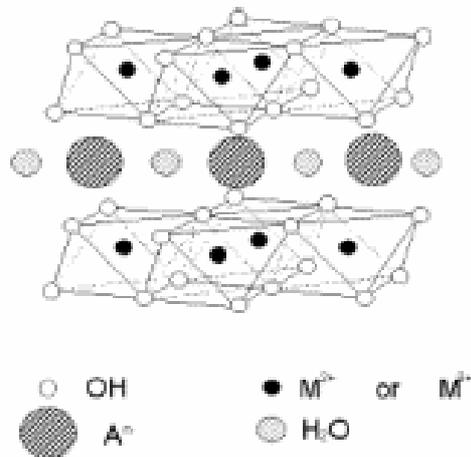


Figura 7: Simulação de uma estrutura de hidrotalcita: Al ou Mg ocupam o centro do octaedro e os ânions (círculos grandes) o espaço entre as camadas [37].

Na hidrotalcita alguns dos íons Mg^{2+} são isomorficamente substituídos pelo Al^{3+} , sendo a razão atômica Mg/Al variável; valores entre 1,7 e 4,0 são usualmente relatados para amostras sintéticas. Para amostras fora desta faixa, são formados hidróxido de magnésio e hidróxido de alumínio [34]. Recentemente Sharper et al. [38] sintetizaram hidrotalcitas relativamente puras com uma razão atômica Mg/Al igual a 10 pelo controle intrínseco das condições de precipitação.

As estruturas das argilas aniônicas podem acomodar uma grande série de variáveis (natureza e raio do cátion, carga do ânion de compensação, quantidade de água entre as camadas, morfologia e tamanho do cristal). Somente algumas poucas variações ocorrem na natureza, onde o carbonato é o íon preferido [34]. Para argilas sintéticas, ao contrário, um grande número de variáveis tem sido relatado, o que

torna possível produzir materiais capazes de preencher necessidades específicas.

Por causa da sua estrutura particular, argilas aniônicas possuem uma boa capacidade de troca iônica. Contudo, a capacidade de troca ($1,0 - 1,5 \text{ meq. g}^{-1}$) [34] é usualmente menor do que a teoricamente esperada ($3,3 \text{ meq.g}^{-1}$ para hidrotalcita) [39-40]. As hidrotalcitas mostram uma resistência à temperatura maior do que as resinas aniônicas e por isso podem ser usadas a altas temperaturas, como no tratamento da água de refrigeração de reatores nucleares [41]. A seletividade de troca aumenta com o aumento da densidade de carga do ânion [42]. É muito importante o pH da solução, que pode favorecer ou inibir a troca [39] e deve ser compatível tanto com a argila aniônica como com os ânions iniciais.

Hidrotalcitas exibem propriedades catalíticas pobres, sensivelmente menores do que aquelas dos óxidos mistos obtidos pela sua decomposição térmica [34,43]. Mas, Constantini e Pinnavaia [44] afirmaram que a ativação térmica abaixo do ponto de decomposição estrutural ($\leq 250^\circ\text{C}$) fornece catalisadores com atividades específicas aproximadamente uma ordem de magnitude maior do que os óxidos mistos ou misturas MgAl_2O_4 e MgO formados pela calcinação a 450°C e 890°C , respectivamente. Os autores supõem que a água adsorvida pode inibir o acesso aos sítios básicos na superfície das argilas aniônicas. Contudo, a natureza e a propriedade dos sítios básicos não estão totalmente claras [43,45].

A decomposição térmica de argilas aniônicas é geralmente caracterizada por duas transições endotérmicas: a primeira, entre 100 e 300°C , corresponde à perda de água intersticial, enquanto a segunda transição ocorre a temperaturas maiores e é devida a perda dos grupos hidroxila e de ânions. Essas transições dependem qualitativa e quantitativamente da natureza e quantidade relativas dos cátions, tipo de ânions, cristalinidade e atmosfera de aquecimento. Por exemplo, a temperatura de eliminação de ânions pode variar de 200°C para bromatos [46] a $927-1127^\circ\text{C}$ para sulfatos [47].

As propriedades mais interessantes desses óxidos mistos provenientes da decomposição de argilas aniônicas como a hidrotalcita podem ser resumidas como [43]:

- (a) Área específica ($100-300\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
- (b) Dispersão homogênea dos elementos termicamente estáveis também nas condições de redução, com a formação de cristalitos de metais muito pequenos e estáveis;
- (c) Efeito cinérgico entre os elementos, devido a profunda dispersão, que favorece, por exemplo, o desenvolvimento de basicidade incomum. Deve-se notar que as propriedades básicas dependem significativamente da composição e temperatura de calcinação;
- (d) Efeito de memória, que permite a reconstrução da estrutura original, sob condições suaves, pelo contato com soluções contendo vários ânions.

Argilas aniônicas podem ser preparadas por várias técnicas, o que não significa ser fácil preparar compostos puros, mas, somente, que diferentes métodos podem ser adotados em função do composto requerido. Considerando os diferentes métodos de preparação, o mais utilizado para grandes quantidades de argilas aniônicas é a precipitação a pH constante ou coprecipitação.

Além dos fatores estruturais, outros parâmetros são importantes na precipitação de argilas aniônicas. Por exemplo, o pH no qual a precipitação ocorre pode modificar tanto a natureza como as propriedades dos sólidos obtidos [43]. Valores altos de pH aumentam a dissolução de alumínio e alguns outros íons, e também pode favorecer a segregação de fases. Por outro lado, a síntese não se completa em valores de pH baixos [48].

Argilas aniônicas sintéticas, principalmente após decomposição térmica, encontram muitas aplicações industriais. Nos últimos anos houve um aumento exponencial nas referências relativas a estas aplicações, a maioria delas de interesse industrial. As aplicações catalíticas dos óxidos mistos obtidos pela sua calcinação controlada incluem a reforma de hidrocarbonetos [49,50], a condensação aldólica [51], desidrogenação de isopropanol [28], a hidrogenação de acetonitrila [52] e outras.

2.4 – Catalisadores de Rutênio

O rutênio é conhecido por ter uma das mais altas taxas de atividade catalítica para a síntese de amônia [53] e por ser um catalisador sensível tanto ao suporte quanto aos promotores durante a síntese. O catalisador de rutênio convencional era preparado por impregnação utilizando como sal precursor o $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por ser um composto simples e quimicamente estável [54,55]. Porém, os efeitos causados nos suportes e nos promotores era um complicador devido à interferência dos íons cloreto na reação [12,56]. Essa dificuldade levou Murata e Aika [57] a testarem vários precursores isentos de cloretos na tentativa de preparar catalisadores mais efetivos. Os autores utilizaram $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$, K_2RuO_4 , $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ para estudar o efeito do precursor na preparação do catalisador. Segundo os autores, dos cinco precursores avaliados, cujos resultados são mostrados na tabela 7 [57], o $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ e o $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ apresentaram valores maiores de dispersão e taxa de conversão, sendo o $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ o mais efetivo. A dispersão obtida com o precursor K_2RuO_4 foi extraordinariamente baixa, porém a taxa de conversão foi comparável com os precursores supracitados. O precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ causou baixa dispersão e baixa atividade da reação (baixo TOF), provavelmente devido a interferência de íons cloretos residuais [58].

Com base nos resultados obtidos, os mesmos autores [13, 57] compararam a atividade dos catalisadores Ru/MgO e $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados com os precursores $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ e RuCl_3 . Os resultados são mostrados na figura 8 [13] e 9 [57]. Segundo os autores, para o catalisador Ru/MgO o precursor RuCl_3 apresentou menor atividade após a redução a 450°C . A atividade e a dispersão do rutênio (H/Ru) aumentaram com a elevação da temperatura de redução até 650°C no catalisador preparado com RuCl_3 , possivelmente devido à eliminação de cloretos residuais. Porém, a atividade ainda é considerada baixa quando comparada com o Ru/MgO preparado a partir do $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Da mesma forma, o catalisador suportado em Al_2O_3 preparado com o precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ apresentou maior atividade que o RuCl_3 , mantendo

praticamente a mesma atividade e alta dispersão quando tratado com hidrogênio na faixa de 400°C a 600°C. Segundo os autores, de todos os precursores de rutênio estudados, um catalisador livre de cloretos, com alta dispersão de partículas metálicas e altas taxas de conversão pode ser preparado utilizando como precursor o $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. A partir daí, o precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ foi usado como referência por diversos autores na busca de melhores catalisadores para a reação de síntese de amônia.

Tabela 7: Taxa de síntese de amônia e quimissorção de hidrogênio em vários catalisadores^a Ru/Al₂O₃ a 2% preparados com vários precursores [57].

	1	2	3	4	5	6
Precursor	RuCl_3	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	K_2RuO_4	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$
Solvente	Acetona	THF	H ₂ O	THF	THF	THF
Ru (%)	1.9	2.0	2.0	2.1	4.8	7.4
Taxa ^b	8(32) ^c	20	33	62	202	271
H(a)/Ru	0.23	0.28	0.03	0.43	0.39	0.37
TOF ^d	0.5	1.3	18.5	2.2	3.2	2.8
Tamanho (nm) ^e	5.7	4.7	44	3.1	-	-
BET ^f	202	184	190	184	-	-

^a Todos os catalisadores foram tratados com H₂ a 600°C por 4 horas.

^b $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ a 400°C sob 101kPa de N₂ + 3 H₂.

^c A amostra reduzida foi lavada com 0.1% de solução aquosa de amônia (300ml).

^d NH₃/s/H(a) a 400°C, TOF x 10⁴.

^e Calculado H(a)/Ru usando a média de densidade da superfície do metal .

^f m² · g⁻¹.

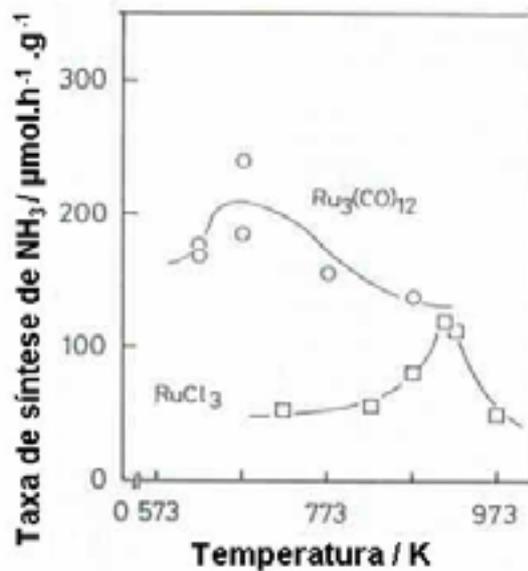


Figura 8: Taxa de síntese de amônia a 400°C (673K), sob 101atm de pressão, com catalisadores de Ru/MgO 2%(p/p) com diferentes precursores de rutênio ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ e RuCl_3) correlacionados com a temperatura de tratamento com H_2 [13].

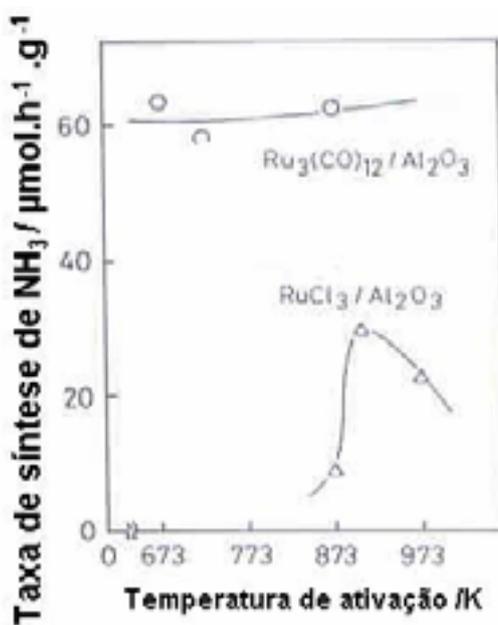


Figura 9: Taxa de síntese de amônia a 400°C sob 101atm de $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ e catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes precursores em função da temperatura de redução [57].

Posteriormente, Cineros e Lunsford [15] estudaram a caracterização e a atividade do rutênio suportado em zeólita X (na forma KX) na síntese de amônia, utilizando como precursores $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. Segundo os autores, o catalisador Ru/KX preparado com o precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ apresentou essencialmente a mesma atividade na faixa de temperatura de 305 a 450°C que o catalisador preparado com $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, como mostra a tabela 8 [15]. Estes resultados sugerem que a origem do metal rutênio foi indiferente e que, em particular, a presença do cloreto no material de partida não influenciou na atividade.

Tabela 8: Atividade dos catalisadores Ru-zeólita ^a [15].

Catalisador	Atividade. 10^4 (NH_3 molec s^{-1} Ru atom $^{-1}$)	TOF. 10^4 (s^{-1})	Energia de ativação (kcal. mol $^{-1}$)
RuNaX	1.0	1.1	25
RuNaX ^b	2.8	6.9	25
RuKX	8.0	10	23
RuKX ^c	5.6	7.0	24
RuCsX	0.27	0.4	33
RuKY	0.44	0.69	28
RuHY	0 ^d	-	-

^a T= 350°C

^b Amostra com 40% de dispersão

^c Amostra preparada com $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

^d Nenhuma atividade mensurável

J. Wellenbüscher et al [59,60] também utilizaram como precursor para obtenção de catalisadores suportados na zeólita A, nas formas Na-A e K-A [59], o $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ e verificaram que, partículas do metal com poucos nanômetros de tamanho, firmemente agrupados sobre a superfície externa do suporte, forneceram um eficiente e estável catalisador para a síntese de amônia.

Segundo os autores, um programa de ativação térmica controlada sob atmosfera de hidrogênio, baseado em experimentos de TPR e TPD, assegurou a remoção completa de todos os ligantes (amino e oxo) oriundos do composto precursor, obtendo um catalisador ativo com boa estabilidade térmica, além de tolerar pequenas quantidades de oxigênio

como contaminante. Sob condições drásticas de oxidação, o sistema metal–suporte é irreversivelmente destruído e o óxido de rutênio mássico é formado. A figura 10 [59] reporta a conversão para o sistema Ru/KA que, segundo os autores, foi similar para o sistema Ru/NaA e todas as curvas consistem de uma etapa, cineticamente controlada, a baixa temperatura e uma outra, termodinamicamente controlada, a alta temperatura.

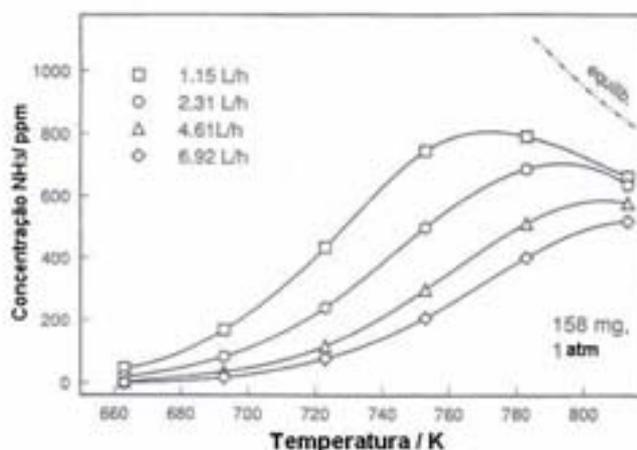


Figura 10: Curvas de conversão versus temperatura na síntese de amônia para a amostra Ru/KA. A curva de equilíbrio foi calculada para uma pressão total de 1 atm e relação H_2/N_2 estequiométrica [59].

Mahdi et al. [17] reportaram a eficiência do precursor de rutênio $Ru(NH_3)_6Cl_3$ suportado na zeólita Y (na forma NaY) para a síntese de amônia à pressão atmosférica. Segundo os autores, a atividade (TOF) ($1,8 \times 10^{-4} s^{-1}$) permaneceu constante a $420^{\circ}C$ por 70 horas, diminuindo com o tempo a partir de $540^{\circ}C$. Os resultados de conversão versus temperatura são mostrados, na figura 11 [17], para três preparações diferentes do catalisador, onde a melhor taxa de conversão foi em torno de 20% do valor observado com o catalisador comercial a base de ferro.

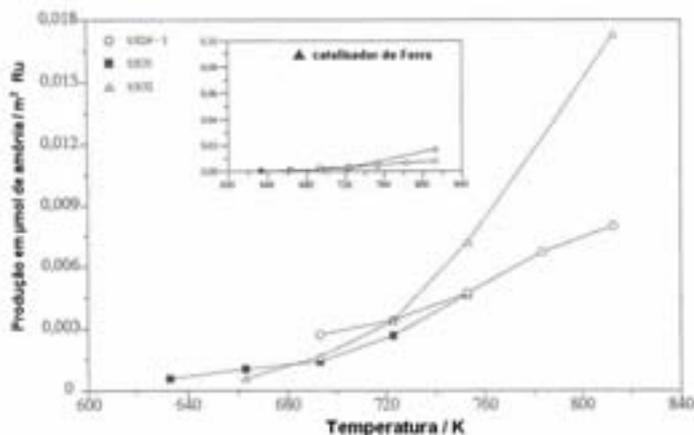


Figura 11: Conversão (em $\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) versus temperatura característica de 3 amostras de catalisadores. A ordenada reduzida por um fator de 10 indica a razão entre a produção de $\text{NH}_3/\text{m}^2\text{Ru}$ apresentada pelos catalisadores testados e a do catalisador padrão *Haldor Topsøe KM1*, medida sob condições similares [17].

Ainda com o objetivo de otimizar a performance do catalisador para reação de síntese de amônia, alguns pesquisadores estudaram o efeito da adição de cátions promotores frente à atividade dos catalisadores de rutênio, e verificaram também a interação dos cátions com a fase ativa e com o suporte.

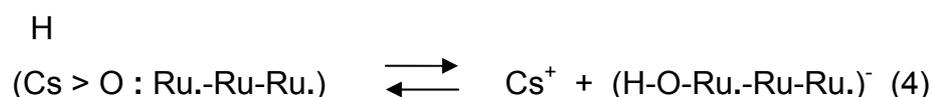
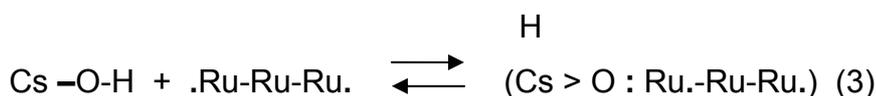
A presença de um elemento promotor durante a ativação do catalisador pode conferir propriedades especiais para a síntese de amônia. Compostos que possuem propriedades básicas ou eletrodoadoras são reportados como promotores efetivos. Os metais alcalinos são conhecidos como os promotores mais efetivos, apesar de serem desativados por compostos contendo oxigênio [8]. A efetividade de um promotor está relacionada com a eletronegatividade do composto ($\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{CsOH} > \text{KOH} > \text{NaOH}$) [12]. A eletronegatividade do composto é o valor médio geométrico da eletronegatividade de Pauling desses elementos. Metais alcalinos possuem os dois tipos de valores: um quando estão na forma de óxido e o outro quando hidróxido. Pode-se identificar uma forte tendência para compostos altamente ativos com baixa eletronegatividade. Porém, devem-se considerar os aspectos

morfológicos quando se admite que o papel do promotor seja discutido com relação à transferência de elétrons para a superfície do Ru.

O metal alcalino promotor pode doar elétrons à superfície do Ru. A reação de transferência do elétron compreende duas etapas: o processo de formação de radical (eq. 1) e o de reação ácido-base (eq. 2), em que $\cdot\text{Ru-Ru-Ru}$ é um modelo do “cluster” de metal formado:



Óxidos básicos ou hidróxidos podem doar elétrons em um processo ácido-base (eq. 3 e 4).



Assim, a habilidade de liberar elétrons aos “clusters” do metal do Ru está relacionada com a baixa eletronegatividade do metal (tal como o Cs) para deslocar a reação (2) ou (4) para o lado direito e com a baixa eletronegatividade dos elementos contrários (tais como O ou H). Se Cs_2O fosse usado no lugar CsOH , a transferência do elétron ao Ru no ânion $(\text{Cs-O-Ru-Ru-Ru})^-$ poderia ser mais intensa. Esta é uma explicação modificada do conceito clássico ácido-base [13].

Mahdi e colaboradores [67], em novo trabalho, compararam a amostra do catalisador industrial duplamente promovido tipo S-6 (que contém além do ferro, óxidos de Si, Al e K em um total de 5%) e do catalisador preparado em laboratório promovido ou com alumina (2,2%) ou com óxido de potássio (0.7%), com um catalisador de ferro puro (na forma de esponja) que foi preparado pela redução de óxidos de ferro com hidrogênio. Os autores avaliaram o efeito benéfico dos promotores em relação ao catalisador de ferro na forma de óxido de ferro. Evidências experimentais baseadas nos resultados cinéticos, espectroscópicos e

morfológicos levaram a conclusão que a ação do catalisador na síntese de amônia estava correlacionada com a presença de pequenos cristais de ferro recobertos pelos compostos promotores, deixando somente uma pequena fração do Fe elementar diretamente exposto na fase gasosa. O nível da conversão alcançado com os catalisadores, em microreator, é mostrado na figura 12. Os efeitos benéficos dos promotores no catalisador de ferro puro são evidentes já que todas as amostras apresentaram conversões maiores que o catalisador de ferro puro. Segundo os autores, a quantidade de alumina no catalisador duplamente promovido é a mesma daquele promovido com alumina pura, mostrando que a adição do potássio causou redução na atividade. Ou seja, a adição de promotores “estruturais” parece ser mais efetiva que a presença de promotores alcalinos [67].

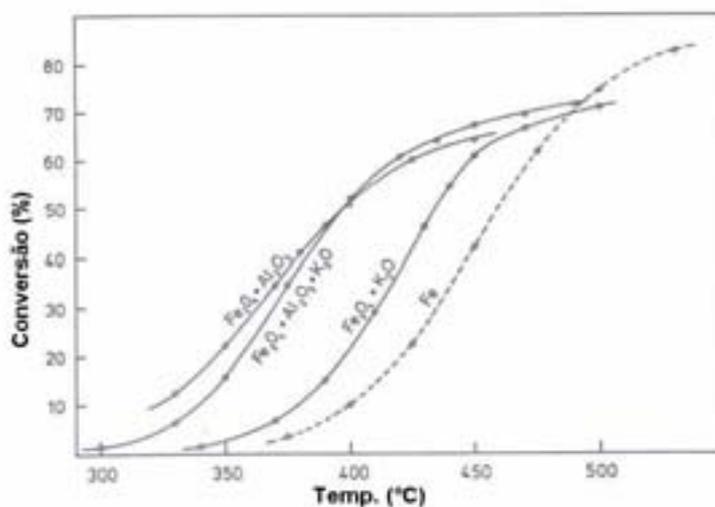


Figura 12: Conversão expressa como percentual (%) de eficiência relativa para conversão de catalisadores de ferro promovidos diferentemente. Os valores foram corrigidos para as diferentes áreas de superfície (BET) dos materiais [67].

Murata e Aika [61] estudaram diversos sistemas de catalisadores de rutênio promovidos para tentar elucidar a interação dos cátions promotores com o catalisador durante a reação de síntese de amônia. Segundo os autores, o promotor pode interagir tanto com o metal quanto com o suporte, sendo importante controlar para que isso aconteça somente com o metal. Em um primeiro trabalho [57], os autores estudaram a atividade do catalisador Ru/Al₂O₃ impregnado com soluções aquosas dos nitratos de metais alcalinos (KNO₃, RbNO₃ e CsNO₃). Os resultados são mostrados na figura 13. A atividade aumentou com a elevação do teor de cátion promotor. O promotor, na razão de (M)/Ru de 10 (onde M=Cs), alcançou quase o máximo de atividade. O efeito do promotor foi similar para os três metais alcalinos quando presentes em teores mais baixos, entretanto, o céσιο foi mais eficaz quando em altos teores (Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺), provavelmente devido à ordem de eletronegatividade dos hidróxidos (CsOH < RbOH < KOH).

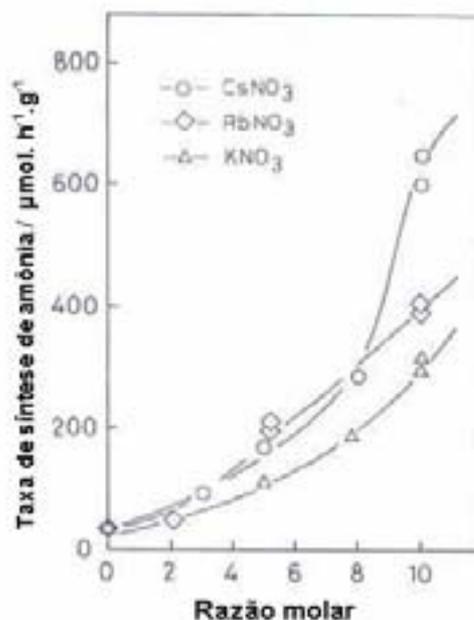


Figura 13: Taxa de síntese de amônia a 350°C sob 101kPa de N₂ + 3H₂ com catalisador Ru/Al₂O₃ promovido com vários nitratos de metais alcalinos em função da razão molar (M/Ru); Ru₃(CO)₁₂ como precursores: tratamento com H₂ a 350°C por 4 horas [57].

Posteriormente, estudaram o efeito de quatorze cátions promotores, em três categorias: metais alcalinos, alcalino terrosos e lantanídeos, na forma de nitratos no catalisador de rutênio, desta vez suportado em MgO. Dentre os quatorze tipos de sais metálicos, o CsNO_3 foi considerado o mais efetivo para o catalisador RuMgO e, entre os metais alcalino terrosos, o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ também foi considerado efetivo. As atividades dos catalisadores com 2% massa de rutênio promovidos com vários nitratos de metais alcalinos (razão molar M/Ru =1) são mostradas como função inversa da temperatura na figura 14. A efetividade do promotor está inversamente relacionada com a eletronegatividade dos compostos ($\text{CsOH} < \text{RbOH} = \text{KOH} < \text{NaOH}$). Segundo os autores, a atividade foi maior quando a pressão parcial da amônia alcançou o seu valor de equilíbrio e a atividade do catalisador promovido Ru(2%)-CsOH/MgO foi 20 vezes maior que do Ru(2%)/MgO. As taxas de reação e a energia de ativação são mostradas na tabela 9.

Tabela 9: Efeito promotor (M) no catalisador Ru/MgO a 2% (M/Ru = 1mol)^a para a síntese de amônia sobre 80kPa de N₂ + 3H₂ [13].

Promotor	Taxa ($\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)		Ea kcal . mol ⁻¹
	315°C	300°C	
Nenhum	60	-	30
Metais alcalinos			
Na ⁺	361	-	-
K ⁺	563(1059) ^b	-	30
Rb ⁺	581(1089) ^b	-	31
Cs ⁺	690(1445) ^b	-	27
Metais alcalinos terrosos			
Ca ²⁺	135	-	-
Sr ²⁺	113	-	-
Ba ²⁺	213	149	-
Lantanídeos			
La ³⁺	115	57	-
Ce ³⁺	100	85	-
Pr ³⁺	129	69	-
Nd ³⁺	140	57	-
Sm ³⁺	86	49	-
Gd ³⁺	93	57	-
Dy ³⁺	118	73	-

^a Os precursores dos promotores são nitratos. Amostras reduzidas a 350°C.

^b Os valores extrapolados entre parêntesis são baseados em cada energia de ativação. Eles representam os valores esperados através da extrapolação das linhas nas regiões de menor temperatura.

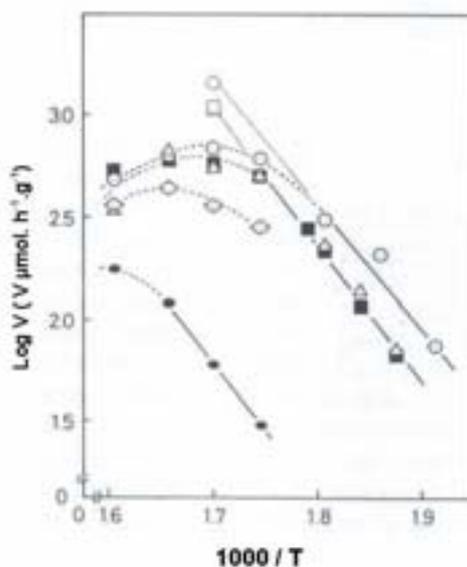


Figura 14: Curva de Arrhenius para catalisador 2% massa Ru/MgO promovido com vários nitratos de metais alcalinos (M/Ru molar = 1) na reação de síntese de amônia sob 80kPa de pressão. (○) Cs⁺, (■)Rb⁺, (△)K⁺, (◇)Na⁺, (●) sem promotor [13].

As atividades do catalisador de rutênio 2% promovido com vários nitratos de metais alcalinos terrosos são mostradas como função da temperatura na figura 15. A extensão do efeito promotor está inversamente relacionada com a eletronegatividade dos compostos (BaO < SrO < CaO). Porém, a atividade do catalisador sem promotor é claramente muito menor que a observada após a promoção com nitratos de metais alcalinos. O catalisador Ru-BaO/MgO foi 3 vezes mais ativo que Ru(2%)/MgO (tabela 9). Os catalisadores Ru(2%)/MgO com vários nitratos de lantanídeos (figura 16), foram mais ativos que o catalisador Ru/MgO puro, porém o efeito promotor não foi significativo quando comparado com os catalisadores promovidos com metais alcalinos.

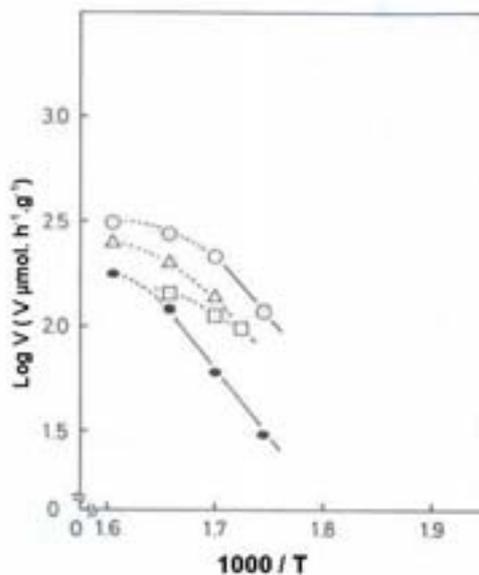


Figura 15: Curvas de Arrhenius da reação de síntese de amônia sob 80kPa de pressão sobre 2% massa Ru/MgO promovido com vários nitratos de metais alcalinos terrosos (M/Ru molar = 1). (O) Ba²⁺, (□) Sr²⁺, (Δ) Ca²⁺, (●) sem promotor [13].

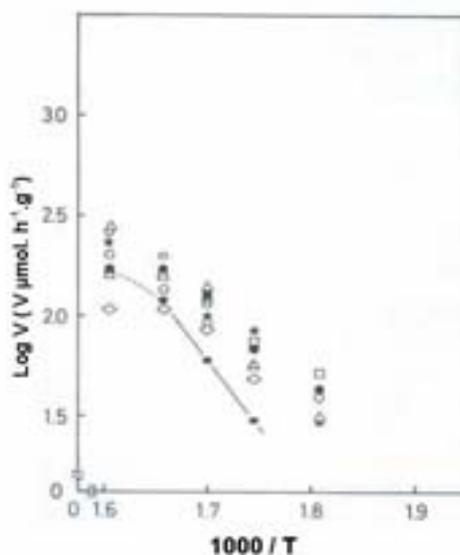


Figura 16: Curvas de Arrhenius da reação de síntese de amônia sob 80kPa sobre 2% massa Ru/MgO promovido com vários nitratos de lantanídeos (M/Ru molar = 1). (○) La³⁺, (★) Ce³⁺, (●) Pr³⁺, (Δ) Nd³⁺, (◇) Sm³⁺, (○) Gd³⁺, (□) Dy³⁺, () sem promotor [13].

Já para o catalisador Ru/Al₂O₃ os lantanídeos, também na forma de nitratos, foram bastante eficazes como promotores. Segundo os autores, os lantanídeos foram mais efetivos que o CsNO₃, quando aplicados neste catalisador Ru/Al₂O₃. Os óxidos de lantanídeos foram estudados por possuírem uma interação maior com a superfície do metal rutênio do que Cs₂O e/ou CsOH, que são fortemente básicos e possuem forte interação com o suporte Al₂O₃ utilizado. Um estudo da quimissorção revelou que pequena quantidade de óxido de lantanídeo pode cobrir a superfície do rutênio enquanto muito mais césio seria necessário para recobrir esta superfície. As taxas de formação de amônia sobre catalisadores de Ru(2%massa)/Al₂O₃ promovidos, medidas a 315°C sob 101kPa de pressão, são mostradas como função da razão M/Ru, onde

M=lantanídeo, na figura 17. Segundo os autores, a atividade permaneceu estável por 100 horas e o césio foi o promotor mais efetivo, numa razão molar M/Ru de 10. Lantânio (La), cério (Ce) e samário (Sm) como promotores foram mais efetivos a uma razão molar M/Ru entre 1 e 3. A atividade do catalisador com uma razão molar M/Ru de 1 (onde M = Ce, La e Sm) foi tão alta quanto com uma razão molar de 10 quando M = Cs.

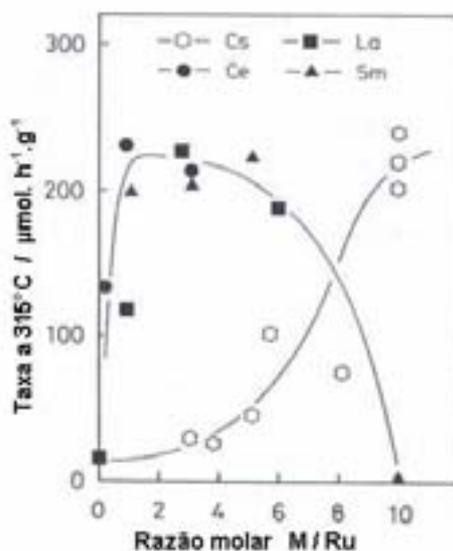


Figura 17: Taxa da síntese de amônia a 315°C sob 101kPa de $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ como função de M/Ru (M = lantanídeo) em 2% massa $\text{Ru-M}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$. O catalisador $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi tratado com H_2 a 350°C por 4 horas [61].

Com base no extenso trabalho de Murata e Aika, diversos autores também estudaram a interação de cátions promotores, na atividade dos catalisadores de Ru suportados em outros materiais micro e mesoporosos.

Os resultados obtidos por M. Muhler et al. [6,63,64], que também estudaram o comportamento do cátion promotor alcalino césio (Cs) na síntese da amônia, utilizando os suportes MgO e Al_2O_3 , foram concordantes com os resultados obtidos por Aika. Os autores sugerem que a promoção do césio é menos eficiente em Al_2O_3 visto que o CsOH interage principalmente com o suporte (ácido), enquanto que no suporte básico MgO , maior quantidade de CsOH deve ficar em contato com as partículas do metal rutênio. Segundo os autores, o catalisador Cs-Ru/MgO apresentou a maior atividade catalítica, a pressão atmosférica, do que o catalisador de ferro multipromovido [63]. A influência dos promotores alcalinos é mostrada na figura 18 [63]. Os gráficos foram obtidos com os catalisadores já um pouco desativados, após diversas semanas da síntese NH_3 .

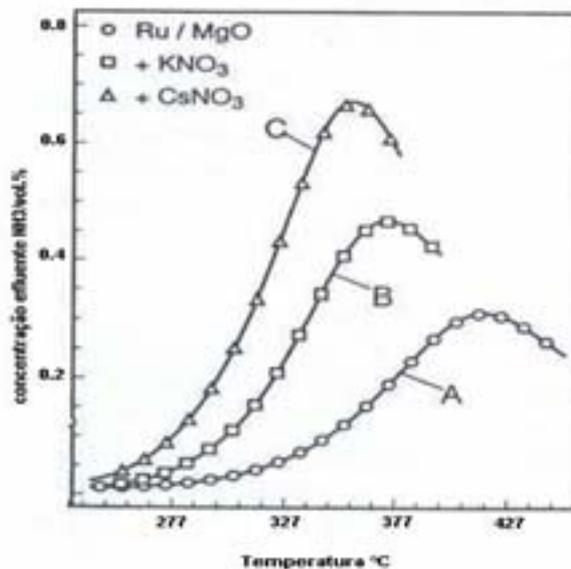


Figura 18: Concentração de efluente de NH_3 usando um fluxo total de 40 ml. min.^{-1} com $P_{\text{N}_2} / P_{\text{H}_2} = 1/3$ à pressão atmosférica. As curvas A – C (de baixo para cima) foram obtidas com Ru/MgO, K-Ru/MgO e Cs-Ru/MgO [63].

Outros autores também constataram que a atividade do catalisador Ru/zeólita era fortemente dependente do tipo de cátions presentes (quanto mais básica a zeólita, mais ativo o catalisador), da razão Si/Al e do tamanho da partícula metálica. Um consenso geral em relação ao catalisador de rutênio suportado é que o efeito promotor é mais eficaz com a elevação de sua basicidade. As atividades dos catalisadores de rutênio, suportados de diferentes formas nas zeólitas X, são mostradas na figura 19.

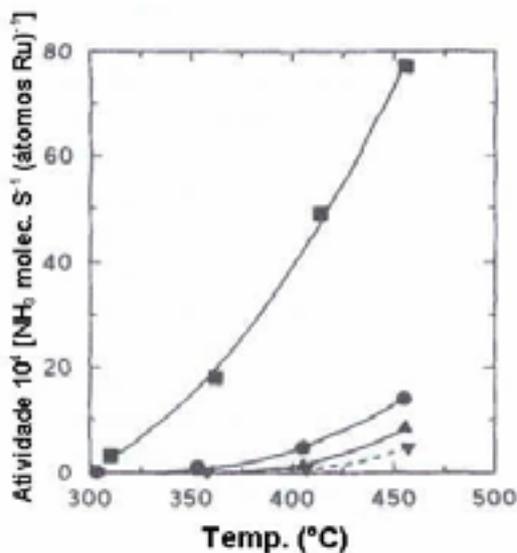


Figura 19: Atividade versus temperatura. Perfil comparativo de vários catalisadores RuX: (■) RuKX, (●) RuNaX, (▲) RuCsX e (▼) RuX [15].

Fishel et al [14] descreveram a síntese e a reatividade de catalisadores de rutênio promovidos por metais alcalinos e alcalino-terrosos e suportados em MgO, peneira molecular mesoporosa MCM-41 e zeólita X. Os metais alcalinos terrosos mostraram-se promotores mais eficazes do que os metais alcalinos para o rutênio suportado na zeólita X. Por exemplo, a 350°C, as atividades TOF's foram três vezes maiores para o Ru/BaX do que para o Ru/CsX. Os catalisadores Ru/BaX e Ru/CsX apresentaram volume de poros quase idênticos quando medidos pela adsorção de hidrogênio, sugerindo que o bloqueio de poros por íons dentro das zeólitas não esclarece as diferenças nas taxas da reação. As TOF's medidas para os catalisadores Ru/MCM-41 e RuKX promovidos com metais alcalinos e alcalinos terrosos são mostrados na figura 20 [14]. O catalisador Ru/MCM-41, não promovido, foi o menos ativo e aquele promovido com bário foi o mais ativo, mostrando que o efeito promocional inesperado do bário não foi limitado apenas aos catalisadores suportados na zeólita X. Uma comparação das taxas da reação sobre o rutênio, utilizando zeólita X e MCM-41 como suportes, sugere que a

microporosidade da zeólita X não foi um fator limitante na taxa da síntese da amônia.

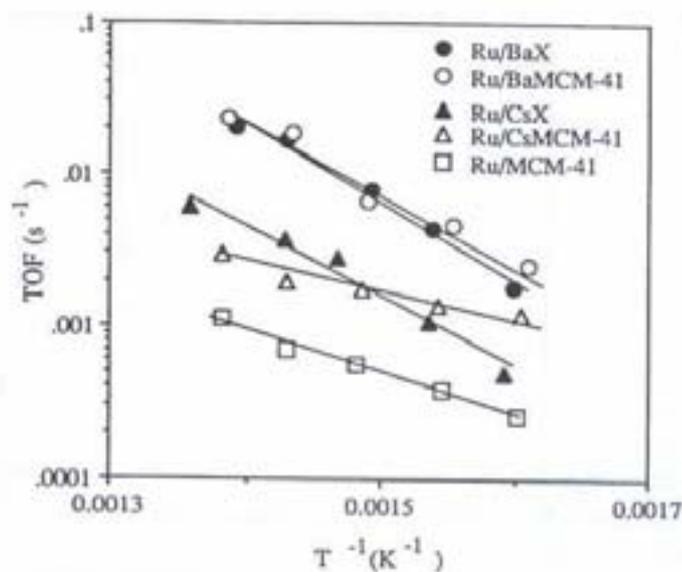


Figura 20: Comparação das taxas de síntese de amônia para os catalisadores de rutênio suportados na MCM-41 e na zeólita X [14].

As taxas de síntese de amônia sobre rutênio suportado em KX e CsX são mostradas na figura 21. As energias de ativação aparentes que estão listadas na tabela 5 ficaram próximas a $100\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ o que foi, segundo os autores, favorável quando comparado com os resultados obtidos em estudos prévios [8,12,15]. A atividade (TOF) para o catalisador Ru/CsX, a 350°C , foi mais de duas vezes maior que para o Ru/KX (tabela 5). Este resultado difere dos encontrados por Cisneros e de Lunsford onde o Ru/KX era o catalisador mais ativo [15]. Para os autores, a razão para esta diferença era a grande quantidade de césio que estava incorporada no catalisador em seu trabalho. Este resultado mostrou que o Ru suportado na zeólita X podia ser promovido por metais alcalinos de modo similar ao encontrado com outros suportes. Por exemplo, o césio é um promotor mais eficaz do que o potássio para Ru/AC [8] e Ru/MgO [13]. As taxas de síntese da amônia com rutênio trocado com metais alcalino

terrosos suportados em zeólitas são mostradas na figura 22. Estes catalisadores são mais ativos do que os trocados com metais alcalinos suportados em zeólitas, excedendo o TOF por um fator de 3-4 para o caso do Ru/CsX.

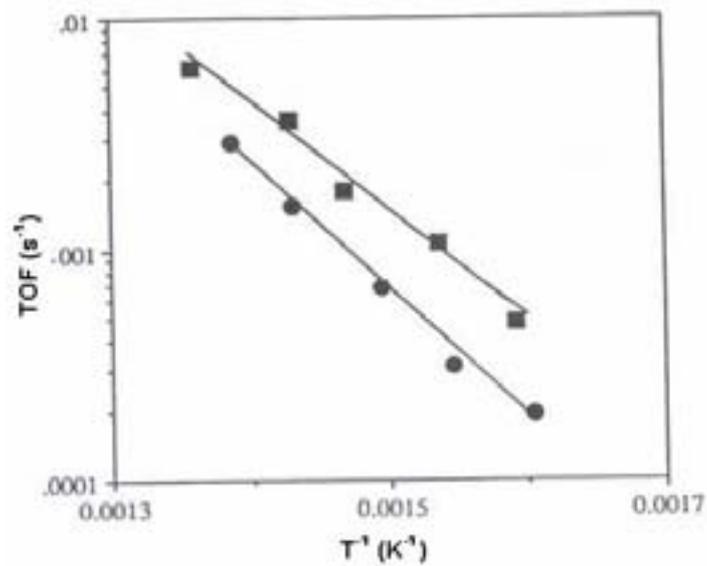


Figura 21: Variação da atividade (TOF) com a temperatura na síntese de amônia sobre rutênio suportado em (●) KX e (■) CsX [14].

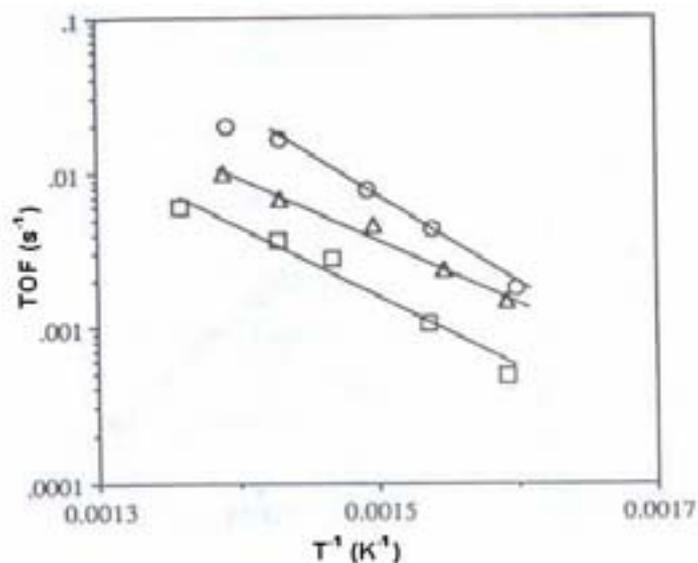


Figura 22 Taxas da síntese da amônia em função da temperatura com catalisador de rutênio suportado em BaX (○), em CaX (△), e em CsX (□) [14].

As taxas de reação (TOF) sobre o rutênio promovido e não promovido suportado no MgO são mostrados na tabela 10. As energias de ativação aparentes para Ru/MgO e Ru/CsMgO foram 15 a 25KJ.mol⁻¹ menores que os valores encontrados por Aika et al [66]. A atividade para Ru/CsMgO, a 315°C, encontrada por Aika et al é semelhante à verificada por Fishel et al [14]. Já para a amostra Ru/MgO, a TOF encontrada por Fishel et al [14] foi quatro vezes maior que a de Aika e colaboradores [66]. Baseado nestes resultados verificou-se que a atividade é inversamente proporcional à dispersão de rutênio sobre o suporte, isto é, quanto maior a dispersão, menor é a TOF.

Tabela 10: Síntese de amônia catalisada por rutênio suportado em MgO [14].

Catalisador	Dispersão de Ru	TOF ($10^{-4} \cdot S^{-1}$)		Ea (kJ. mol ⁻¹)
		a 315°C	a 350°C	
Ru/MgO	0.87	4.8	11.4	94
Ru/CsMgO	0.74	10.5	37.7	97
Ru/BaMgO	0.68	12.3	20.4	76
Ru/MgO ^a	0.67	1.24	-	125
Ru/CsMgO ^a	0.57	10.26	-	114
Ru/BaMgO ^a	-	(5.23) ^b	-	(67) ^c

^a Resultados de Aika e colaboradores [13]; 2.0% p/p Ru; razão Cs/Ru = 1.

^b Calculado assumindo que Ru/BaMgO tinha a mesma dispersão que Ru/CsMgO.

^c Calculado através dos dados de reação.

A redução considerável na energia de ativação aparente na amostra Ru/BaMgO não é somente devida aos efeitos do bário. A mudança na energia de ativação aparente seria, presumivelmente, causada pelas interações combinadas entre o promotor, o suporte e o rutênio metálico. Embora a energia de ativação aparente para o Ru/BaMgO no estudo de Fishel et al [14] e no trabalho de Aika e colaboradores [13] sejam similares, o valor da frequência da reação (TOF) difere por um fator de 2. Aika et al [13] já haviam observado que o uso de diferentes precursores para a introdução do promotor e do rutênio pode afetar a taxa de síntese de amônia sobre Ru/CsMgO por um fator maior que 2 [12].

Thierry Bécue et al [16] também estudaram o efeito de cátions promotores (K, Cs, Mg, Ba) na cinética da síntese de amônia em catalisadores de rutênio suportada na zeólita X preparados por troca iônica. O catalisador Ru/CsX revelou uma atípica baixa capacidade de adsorção do hidrogênio, o que poderia ser explicado pela perda parcial da cristalinidade da estrutura da zeólita. A atividade medida em TOF para o catalisador Ru/CsX foi maior que para Ru/X, o que era esperado visto que o alto nível de céσιο trocado conferiu uma maior basicidade ao suporte CsX do que ao KX. Segundo os autores, certa melhoria nas taxas de síntese de amônia poderia ocorrer para catalisadores de rutênio suportados em zeólitas, se materiais alcalino-terrosos pudessem ser

introduzidos em grande quantidade, mantendo uma proximidade com as partículas de rutênio.

A Figura 23 compara a atividade do catalisador Ru/KX-1 com as amostras em que foram adicionados diferentes teores de hidróxido do potássio (Ru/KX-2 e Ru/KX-3) ou o hidróxido de bário (Ru/KX-4). A tabela 11 mostra que a adição da razão $M/Ru = 2$, onde $M = K$ ou Ba levou a um aumento na atividade, de mais ou menos 70%, para o potássio (Ru/KX-2) e de mais de 100% para o bário (Ru/KX-4). Mesmo adicionado em quantidade pequena ao catalisador KX, o bário melhorou a atividade do rutênio suportado. Quando mais potássio foi adicionado ao Ru/KX (Ru/KX-3), a atividade não continuou a aumentar, provavelmente devido ao fato da amostra ter perdido 48% de seu volume de microporos durante o teste catalítico. Estes resultados são similares à tendência relatada por Muhler et al. [63] para os catalisadores Ru/MgO e Ru/Al₂O₃, onde a adição do cério (Cs/Ru=3) provocou um aumento na energia de ativação (E_a) em mais de 20 KJ.mol⁻¹.

Por causa do efeito benéfico de íons alcalinos terrosos, os autores [16] investigaram a atividade catalítica de diversos catalisadores com vários teores de bário. As TOF's medidas para estes catalisadores e para o Ru/CsMgO são mostradas na Figura 24. A atividade dos catalisadores zeolíticos aumentou monotonicamente com o teor de bário e se aproximou da atividade do Ru/CsMgO.

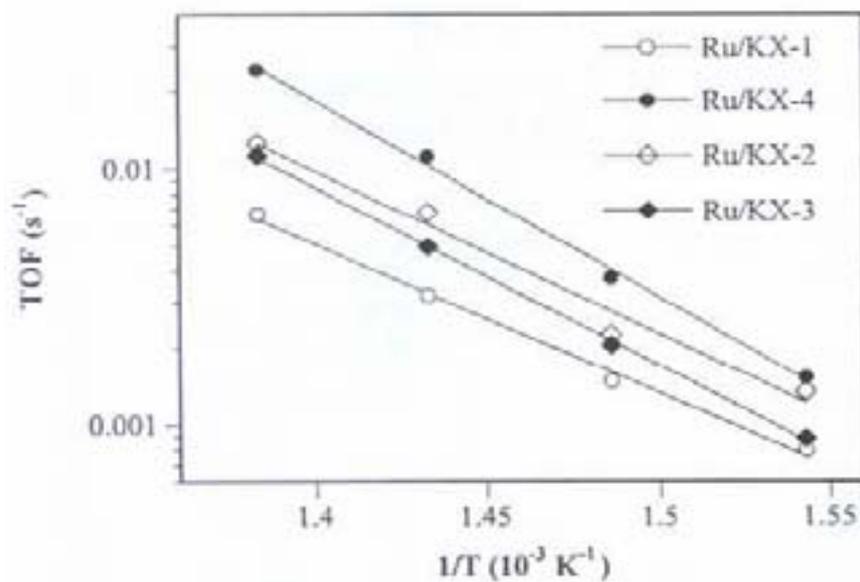


Figura 23: TOF's para a síntese da amônia a 20 bar com o catalisador Ru/KX com diferentes teores de hidróxido de potássio ($N_2:H_2 = 1:3$; $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$) [16].

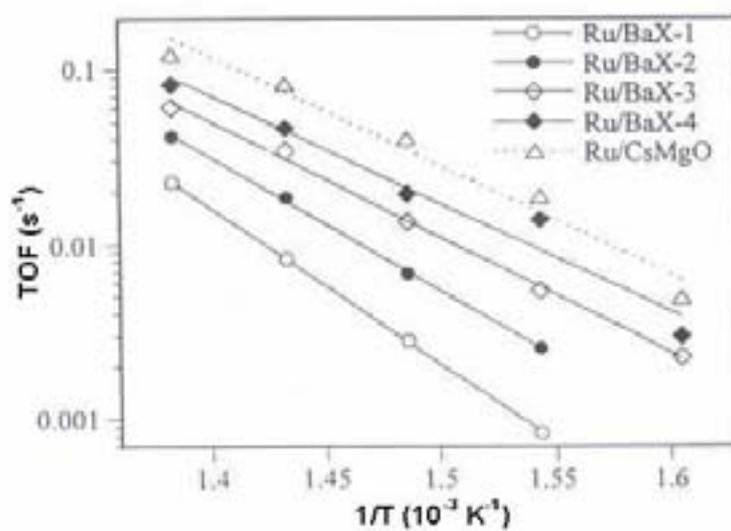


Figura 24: TOF's para a síntese da amônia a 20 bar com o catalisador Ru/BaX com diferentes teores de hidróxido de bário ($N_2:H_2 = 1:3$; $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$) [16].

Tabela 11: Taxa de síntese de amônia sobre catalisadores de rutênio suportados, a 20 atm de pressão e alimentação estequiométrica de N₂ e H₂ [16].

Amostras	TOF c.f. ^a (10 ⁻⁴ .s ⁻¹)	E _a ^b (kJ.mol ⁻¹)	TOF c.p. ^c (10 ⁻⁴ .s ⁻¹)	E _a c.p. ^d (kJ.mol ⁻¹)
Ru/KX-1	14.8	113	12.9	124
Ru/KX-2	22.7	121	22.3	132
Ru/KX-3	20.7	133	21.5	141
Ru/KX-4	37.7	146	39.1	163
Ru/CsX	21.9	94	15.3	82
Ru/MgX	39.1	105	35.6	147
Ru/BaX-1	28.5	166	27.5	173
Ru/BaX-2	68.6	146	76.7	181
Ru/BaX-3	137	126	178	157
Ru/BaX-4	197	125	252	151
Ru/CsMgO	405	128	497	143

^a TOF medida a taxa de fluxo constante (400ml.min.⁻¹.g⁻¹) a 400°C.

^b Energia de ativação calculada a fluxo constante.

^c TOF a 400°C calculado a pressão parcial de amônia constante (PNH₃ = 0.001bar em condições padrão).

^d Energia de ativação calculada através da TOF a pressão de amônia constante.

A tabela12 resume o levantamento bibliográfico sobre os diversos tipos de precursores e cátions promotores encontrados na literatura. Pode-se observar que, de modo consensual, para os diversos autores supracitados, o precursor Ru(NH₃)₆Cl₃ foi considerado tão eficiente quanto o Ru₃(CO)₁₂, independente do tipo de suporte utilizado. E que a introdução de cátions promotores conferiu propriedades especiais para a síntese de amônia. Segundo oos autores, os compostos com propriedades básicas ou eletro doadoras foram reportados como bons promotores e que os metais alcalinos e alcalino terrosos foram encolhidos como os promotores mais efetivos.

Tabela 12: Resumo do estudo sobre os diversos tipos de precursores e cátions promotores de rutênio encontrados na literatura.

Autores	Suporte	Precursor (1)	Promotor (2)	OBS.
Aika et al.	RuMgO (a) Al ₂ O ₃ (b)	Ru ₃ (CO) ₁₂ RuCl ₃	14 tipos: metais	(1) Ru ₃ (CO) ₁₂ – mais efetivo tanto para (a) quanto para (b) (2) Cs ⁺ , Rb ⁺ e K ⁺ - mais efetivos.
Murata e Aika	RuAl ₂ O ₃	–	Lantanídeos: La ³⁺ , Ce ³⁺ , Sm ³⁺	(2) Mais efetivos que o Cs ⁺ . Interagem mais com o suporte
Fishel et al.	MgO, MCM-41 e zeólita X	–	Metais alcalinos e alcalinos terrosos	(2) MCM-41 e Zeólita X - mais efetivos com alcalino terrosos
Bécue	Zeólita X	–	K ⁺ , Cs ⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺	(2) Alcalinos terrosos – mais ativos
Muhler	MgO, Al ₂ O ₃	–	Cs ⁺	(2) Mais ativos que o ferro multipromovido. Menor eficiência com Al ₂ O ₃ – interação com o suporte
Mahdi et al.	Zeólita Y(c) Fe ₂ O ₃ (d)	Ru ₃ (NH ₃) ₆ Cl ₃ –	Al ₂ O ₃ e K ₂ O	(1) Atividade constante a 420 ^o por 70 horas, para suporte (c). (2)Efeitos benéficos evidentes (d). Todos com conversão maior que o catalisador de Fe puro
Cineros e Lunsford	Zeólita X e Y	Ru ₃ (NH ₃) ₆ Cl ₃ Ru ₃ (CO) ₁₂	Metais alcalinos	(1) Mesma atividade. Origem do metal indiferente (2)Catalisadores ativos. Fortemente dependente do tipo de cátions presentes
J. Wellenburcher	Zeólita A Zeólita Y	Ru ₃ (NH ₃) ₆ Cl ₃	–	(1) Catalisadores eficientes e estáveis. Boa eficiência

2.5 - Condições para ativação do catalisador

O metal rutênio é conhecido por migrar para a superfície externa dos suportes formando partículas grandes de RuO_2 quando aquecido em atmosfera oxidante [68]. Segundo diversos autores [6,13,16,59,63] uma programação de temperatura para a ativação do catalisador utilizando uma taxa de aquecimento de 1 a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, um fluxo de gás de 40 a $130\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e patamares de 2 a 3 horas para cada 100°C , até atingir a faixa de temperatura de 450 a 500°C , seria ideal para assegurar a remoção completa de todos os ligantes provenientes dos precursores utilizados na preparação do catalisador. Essas etapas de tratamento e ativação do metal rutênio são efetuadas “in situ” utilizando-se o próprio gás de síntese ($\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$).

J. Wellenbüscher et al. [60] utilizaram, dentre outras técnicas, o XPS para tentar identificar as mudanças no estado químico do catalisador de $\text{Ru}(8\%)/\text{NaY}$ após vários tratamentos à temperatura de 450°C (figura 25). Segundo os autores, a energia de ligação $3d_{5/2}$ desse catalisador após a troca iônica foi observada em 283.4eV , indicando a presença de íons Ru , presumivelmente na forma Ru^{3+} . Após a redução com gás de síntese, a energia de ligação $3d_{5/2}$ foi deslocada para 281eV . Esta banda de energia excede a do metal na forma mássica em 1eV , indicando a presença de pequenas partículas metálicas no interior das supercavidades do suporte [69]. A oxidação a 450°C do catalisador diminuiu a quantidade de rutênio drasticamente e, após a re-redução, um pico máximo $3d_{5/2}$ foi localizado a 279.6eV . Segundo os autores, a diferença na forma dos picos do $\text{Ru } 3d$ no estado reduzido e no re-reduzido sustenta as conclusões de que a forma larga e assimétrica das bandas no estado reduzido reflete o estado das partículas de rutênio no interior das supercavidades, enquanto que a forma um pouco mais estreita e menos assimétrica, no estado re-reduzido, é típica para a forma mássica do metal [60].

Para a decomposição do precursor quando o cátion promotor é adicionado após a introdução do rutênio, os autores [6,13,16,59,63] aqueceram o material na mesma faixa de temperatura (450 a 500°C) sob fluxo de gás inerte (N₂ ou He).

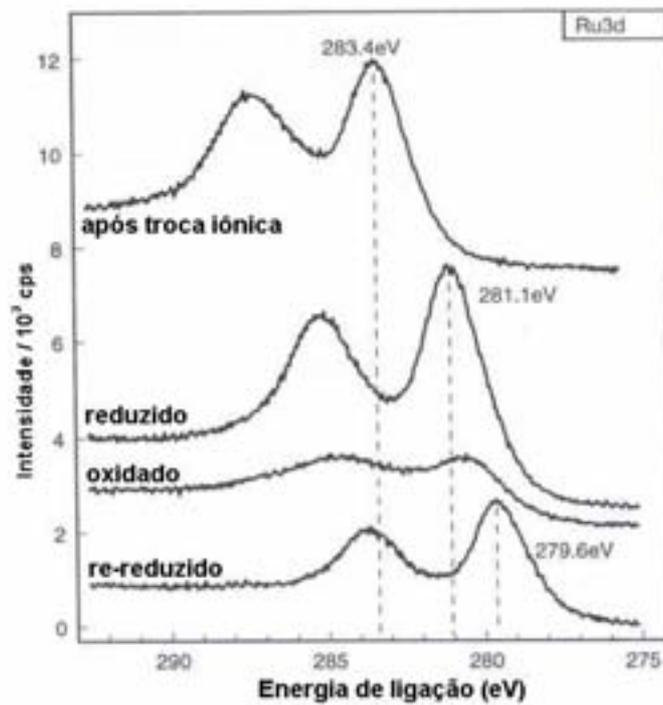


Figura 25 : Picos de Ru 3d do catalisador Ru/NaY 8% após troca iônica, após redução “in-situ” a 350°C, após oxidação a 350°C e após re-redução a 350°C [60].